

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INPI
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

PCT/FR 99 / 00950

09/673951

REC'D 12 MAY 1999

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

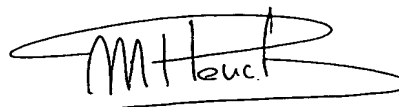
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 AVR. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

24. AVR. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 05170 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

75 24.04.98

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET LAVOIX
2 Place d'Estienne d'Orves
75441 PARIS CEDEX 09

R 98 055

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

BIF 97/0638

53-20-14-20

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☒ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Procédé de préparation d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats de faible viscosité.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FR

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

CABINET LAVOIX

H. RONCHERY n° 92.1179

H. Ronchery

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[Signature]

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 05170

TITRE DE L'INVENTION :

**Procédé de préparation d'isocyanates
polyfonctionnels tricondensats de faible viscosité.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE

25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

CHARRIERE Eugénie
52, rue d'Inkermann
69000 LYON FRANCE

BERNARD Jean-Marie
Route du Large
Saint-Laurent d'Agnay
69440 MORNANT FRANCE

REVELANT Denis
4, rue Bossuet
69740 GENAS FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 16 Mars 1999

CABINET LAVOIX

M. MONCHENY n° 92.1179

M. Monchény

L'invention concerne la préparation de compositions polyisocyanates de viscosité abaissée qui sont destinées notamment à des compositions de revêtement, en particulier de peinture, à deux composants.

5 Les polyisocyanates sont utilisés largement dans l'industrie du revêtement, en particulier des peintures, en raison de leurs nombreuses propriétés.

Il est notamment connu de mettre en œuvre, en tant que durcisseurs, des polyisocyanates comprenant des groupes isocyanurates en raison de leur capacité de réticulation.

Toutefois, les compositions de ce type obtenues par trimérisation d'un isocyanate ont une viscosité relativement élevée qui nécessite l'utilisation d'une quantité substantielle de solvant.

Or, les réglementations nouvelles en matière de contrôle de l'environnement imposent la diminution des composés organiques volatils.

Pour répondre à ces exigences, une des possibilités consiste à limiter le taux de transformation des isocyanates de départ, notamment des diisocyanates afin de minimiser la formation de composés lourds (polycondensats de plus haut degré de polymérisation, plus particulièrement comprenant plus d'un motif trimère), présents dans le milieu de trimérisation responsables de l'augmentation de la viscosité. A cet effet, on réduit la quantité de catalyseur pour un temps de réaction fixé, ou on diminue la durée de réaction pour une quantité de catalyseur donnée, afin d'augmenter le rapport cyclotrimères vrais/composés lourds.

25 La Demanderesse commercialise déjà des produits de ce type, HDT (Hexaméthylène Diisocyanate Trimère) et HDB (Hexaméthylène Diisocyanate Biuret), désignés sous l'acronyme anglo-saxon LV par "Low Viscosity".

30 Les inconvénients de ces modes opératoires sont, dans le premier cas, une baisse importante de la productivité et dans le second, une augmentation du coût due à la quantité de catalyseur utilisée pour une quantité donnée d'isocyanurates.

Il a également été proposé dans les demandes de brevets européens EP 524 500 et EP 524 501 de réaliser une réaction d'allophanatation sur un mélange de trimérisation ou de réaliser la trimérisation en présence d'alcools, ce qui conduit à des mélanges polyisocyanates à fonctions isocyanurates revendiqués comme présentant une basse viscosité.

Par ailleurs, on n'a pas décrit le fait que les composés biurets peuvent voir leur viscosité diminuée par addition d'allophanates, ni même par allophanatation concomitante ou consécutive.

Les allophanates sont obtenus dans le milieu réactionnel par réaction d'un composé à fonction alcool sur un isocyanate, puis par réaction de la fonction carbamate ainsi obtenue sur une nouvelle molécule d'isocyanate simultanément voire consécutivement à la réaction de trimérisation.

Les procédés d'obtention de compositions polyisocyanates à motifs isocyanurates ayant une teneur significative en fonctions allophanates ont jusqu'à présent consisté à soumettre le mélange de trimérisation obtenu après cyclotrimérisation catalytique partielle des isocyanates de départ à une réaction d'allophanatation consécutive en présence d'un alcool notamment de butanol, puis à éliminer ultérieurement les isocyanates de départ par distillation sous vide.

Les compositions obtenues selon les procédés décrits dans les demandes de brevet ci-dessus mentionnées ont généralement une viscosité quelque peu abaissée par rapport à celle des compositions ne comprenant pas d'allophanates.

Au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, il a été montré, de manière surprenante, qu'il était possible d'obtenir pour des compositions présentant une même teneur en (poly)isocyanates trifonctionnels, notamment trimères (comprenant au moins un groupe isocyanurate et/ou biuret) une viscosité abaissée. Ainsi, par rapport aux compositions de (poly)isocyanate(s) isocyanurate(s) comprenant des allophanates de l'art antérieur, en réalisant de manière séparée la réaction de (cyclo)trimérisation catalytique et la réaction d'allophanatation, on obtient une viscosité significativement abaissée.

Il a été démontré que la présence d'allophanates d'isocyanates polyfonctionnels (ayant une fonctionnalité d'au moins trois), notamment d'allophanates contenant des groupes isocyanurates dans la composition finale obtenue selon les méthodes de l'art antérieur augmentait de façon significative et néfaste la viscosité de cette composition et qu'au contraire, en procédant de sorte qu'il ne se forme pas d'allophanates d'isocyanates polyfonctionnels, la viscosité de la composition finale était significativement diminuée par rapport à la viscosité de la composition d'isocyanates polyfonctionnels obtenue à l'issue de la trimérisation des isocyanates de départ.

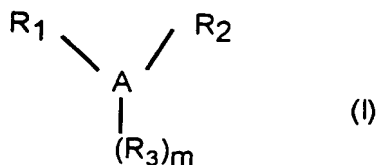
On utilisera dans la suite du texte l'expression "comportant des groupes isocyanurates" comme un paradigme des composés polyfonctionnels.

L'invention a ainsi pour but de fournir des compositions isocyanates polyfonctionnels comportant des tricondensats de préférence à fonction biuret et/ou isocyanurate, ladite composition comprenant des composés à fonctions allophanates et présentant une viscosité significativement abaissée, de préférence d'au moins environ ¼, avantageusement environ 1/3, de manière plus avantageuse encore d'environ 2/5, en l'absence de solvant, par rapport à la même composition ne comprenant pas de composés à fonctions allophanates, pour une température donnée.

Dans la présente description, le terme "environ" signifie que la valeur donnée correspond à un arrondi mathématique et que les éventuels zéros les plus à droite sont des zéros de position et non pas des chiffres significatifs.

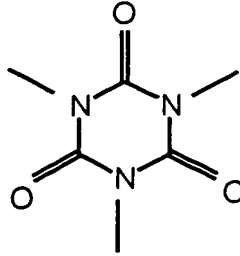
A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence comprenant au moins un groupe isocyanurate et/ou biuret, consistant à ajouter à un isocyanate polyfonctionnel tricondensat, ou à un mélange de différents isocyanates polyfonctionnels tricondensats, obtenus par (cyclo)condensation, notamment (cyclo)trimérisation d'un ou plusieurs isocyanates monomères identiques ou différents et éventuellement d'un autre monomère, un allophanate d'un ou plusieurs isocyanates identiques ou différents, ou un mélange de différents allophanates, les isocyanates ou mélanges d'isocyanates monomères utilisés pour la préparation du(des) isocyanate(s) polyfonctionnel(s) étant identiques ou différents du(des) isocyanate(s) ou du mélange d'isocyanates utilisés pour la préparation du(des) allophanate(s).

Les isocyanates polyfonctionnels (cyclo)tricondensats de l'invention répondent à la formule générale suivante :

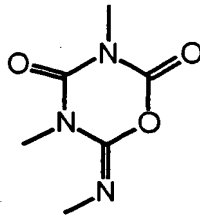


dans laquelle A représente

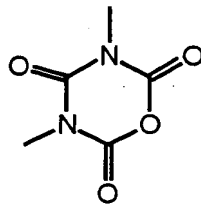
- un groupe isocyanurate de formule



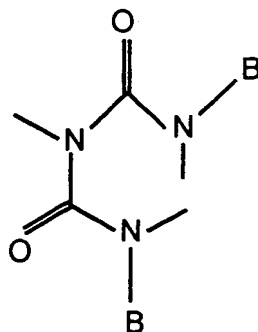
- un de ses dérivés à squelette imino-oxadiazine-dione de formule générale suivante :



- un de ses dérivés à squelette oxadiazine-trione de formule générale suivante

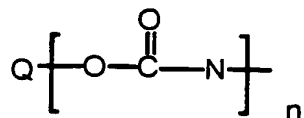


- un groupe biuret de formule



B étant H ou un groupe hydrocarboné, c'est-à-dire contenant du carbone et de l'hydrogène ainsi qu'éventuellement d'autres atomes (O, S, Si, ...) ayant de préférence 1 à 20 atomes de carbone ; ou

- 5 - un groupe de formule :



10 et dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 identiques ou différents représentent un groupe hydrocarboné, notamment aliphatique, cycloaliphatique, hétérocyclique ou aromatique, comprenant une fonction isocyanate vraie ou dérivée.

Q est un groupe hydrocarboné, de préférence alcoyle, tel que défini pour R_1 à R_3 ,

m est un nombre entier de 0 à 2, et

15 n est un nombre entier de 3 à 4.

On entend par fonction isocyanate dérivée les fonctions carbamate, urée, biuret, uréthane, urétinedione, isocyanurate et isocyanate masquée.

20 Les isocyanates polyfonctionnels tricondensats peuvent être des homotricondensats (lorsque R_1 , R_2 et R_3 sont identiques) ou des hétérotricondensats lorsque l'un au moins de R_1 , R_2 et R_3 est différent des autres).

25 Les mélanges d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats sont définis comme étant une combinaison d'isocyanates polyfonctionnels homotricondensats différents, d'isocyanates polyfonctionnels hétérotricondensats différents ou un mélange des deux catégories.

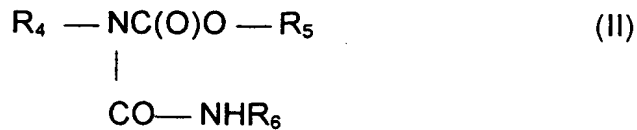
30 On parlera d'isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai, lorsque R_1 , R_2 , R_3 identiques ou différents représentent un groupe $-A-X$, A étant une chaîne hydrocarbonée telle que définie ci-dessus, c'est-à-dire comportant au moins du carbone et de l'hydrogène et X un atome d'hydrogène ou un groupe NCO.

On préfère que X représente un groupe NCO.

35 En d'autres termes, par isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai, on entend les produits de (cyclo)condensation théorique obtenus par condensation de trois moles de monomères, avantageusement d'isocyanates, de préférence diisocyanates voire triisocyanates (identiques ou différents), à l'exception des composés provenant de la condensation de plus de quatre monomères et/ou comportant des groupes allophanates, ainsi que les

oligomères isocyanurates obtenus par oligomérisation de (poly)isocyanates isocyanurates.

Les allophanates de la présente invention répondent à la formule générale II :



dans laquelle :

- R_4 et R_6 identiques ou différents représentent un groupe hydrocarboné, notamment aliphatique, cycloaliphatique, hétérocyclique ou aromatique, tel que défini précédemment comprenant une fonction isocyanate vraie ou dérivée.
- R_5 représentant un groupe alcoyle, à savoir le reste d'un composé alcool après enlèvement de la fonction OH.

On entend par fonction isocyanate dérivée, dans ce cas, les fonctions carbamate, urée, biuret, uréthane, uretinedione, isocyanate masquée, allophanate, à l'exclusion de la fonction isocyanurate.

Lorsque R_4 est identique à R_6 , on parlera d'homo-allophanates, obtenus par condensation sur un carbamate formé par réaction d'un isocyanate de formule R_4NCO avec un alcool de formule R_5OH , d'un second isocyanate, de formule R_6NCO , R_6 étant identique à R_4 .

Les allophanates peuvent également être obtenus par condensation sur le carbamate d'un second isocyanate R_6NCO . R_6 étant différent de R_4 , auquel cas on parlera d'hétéro-allophanates.

Avantageusement, on ajoute un mélange d'allophanates comprenant au moins 1/4, avantageusement au moins 1/3, de préférence au moins 2/5 (en masse) d'allophanate(s) primaire(s), avantageusement d'un monoalcool.

Le mélange peut également comprendre des bis-allophanates, tris-allophanates et allophanates lourds, ainsi que de manière minoritaire, du carbamate de(s) isocyanate(s) (R_4NCO et/ou R_6NCO) et d'alcool (R_5OH).

Il est très souhaitable que le mélange comprenne au plus 1/2 (en masse), avantageusement au plus 1/3, de préférence 1/6, d'allophanates lourds (comprenant plus de deux fonctions allophanates).

Il est à souligner que les bis-allophanates ne constituent généralement pas une cause d'augmentation significative de la viscosité, à la différence des allophanates lourds.

Compte tenu de ce que la composition (poly)isocyanate à fluidifier contient peu d'allophanates, les caractéristiques ci-dessus se retrouvent dans les rapports entre allophanates du mélange final.

Suivant la viscosité de la composition à fluidifier, il convient d'utiliser une composition allophanate dont la viscosité à 25°C est au plus égale à 45% avantageusement 35%, de préférence 30%, de la viscosité de la composition (poly)isocyanate à fluidifier.

Par allophanate "primaire", on entend le produit de réaction moléculaire théorique attendu de la réaction entre le(s) isocyanate(s) et l'alcool correspondant au produit de réaction de deux moles de fonction isocyanate par mole de fonction alcool.

Dans le cas des diols, l'allophanate primaire est le produit de réaction de quatre moles d'isocyanates avec une mole de diol ; il s'agit donc d'un di-allophanate qui doit être distingué des bis-allophanates et homologues supérieurs qui sont les produits d'oligomérisation d'allophanates vrais.

L'allophanate primaire est obtenu à partir d'une seule molécule d'alcool porteuse d'une ou plusieurs fonctions hydroxyles transformées en fonctions allophanates.

Ainsi, l'allophanate est vrai lorsque la condition suivante est vérifiée :

Nombre total de fonctions allophanates par molécule d'allophanate

Nombre de chaînes isocyanates identiques ou différentes engagées dans les fonctions allophanates portées par la molécule allophanate.

= 1/2

Par mono-allophanate, on entend le produit de réaction théorique, d'une mole d'isocyanate R_4NCO sur une mole d'alcool (R_5OH) et d'une mole d'isocyanate R_6NCO sur la fonction carbamate ainsi formée.

Un bis-allophanate est une molécule qui se caractérise par le fait qu'elle comporte deux fonctions allophanates séparées par une chaîne hydrocarbonée.

Pour ces molécules, le rapport indiqué ci-dessus est supérieur à $\frac{1}{2}$, en ne prenant pas en compte pour le calcul de ce rapport les molécules allophanates possédant des fonctions carbamates.

5 Lorsque les isocyanates de départ sont des diisocyanates, les bis-allophanates sont aussi bien obtenus à partir de monoalcools que de diols.

Dans le cas de monoalcools, la molécule de bis-allophanate comprend 3 monomères isocyanates ; dans le cas des diols, la molécule de bis-allophanate comprend 4 molécules isocyanates.

10 Les bis-allophanates obtenus à partir d'un diol sont moins fluidifiants que ceux issus de la double attaque d'un monoalcool, mais peuvent remonter le taux de fonctions isocyanates et fournir un effet réticulant plus important.

15 Lorsque l'on fait la synthèse des allophanates à partir de plusieurs alcools comprenant des diols, il est préféré de commencer par la synthèse des bis-allophanates issus de diols pour éviter leur polycondensation.

20 En outre, selon l'invention, on peut également ajouter aux isocyanates polyfonctionnels tricondensats une combinaison d'homoallophanates différents, d'hétéroallophanates différents ou d'un mélange de ces deux catégories ou encore un mélange d'homoallophanates, et/ou d'hétéroallophanates obtenus avec des alcools différents.

Par composés condensats "lourds", on entend ceux obtenus par réaction de plus de quatre monomères les uns sur les autres.

25 Par allophanates lourds, on entend les produits allophanates n'entrant dans aucune des catégories précédemment définies.

En particulier, entrent dans la catégorie des allophanates lourds, les allophanates comprenant une fonction isocyanate dérivée (biuret, et/ou isocyanurate) et au moins une fonction allophanate et les composés comportant au moins trois fonctions allophanates.

30 La présente invention n'est pas limitée à la nature des isocyanates monomères mise en oeuvre. Ainsi, les isocyanates monomères peuvent être mono-, avantageusement di-, tri-, de préférence diisocyanates aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques, tels que :

35 - les polyméthylènediisocyanates et notamment l'hexaméthylène diisocyanate, le 2-méthyl pentaméthylène diisocyanate, le 4-isocyanatométhyl octaméthylène diisocyanate, le 2,4,4-triméthyl hexaméthylène diisocyanate ;

- l'isophorone diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (BIC), le H₁₂-MDI et le cyclohexyl 1,4-diisocyanate ;

5 - les arylènedialcoylènediisocyanates (tel que OCN-(CH₂)_p-Ø-(CH₂)_q-NCO), p et q étant des nombres entiers identiques ou différents compris entre 1 et 6, de préférence 2 et 4;

- ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate.

Les isocyanates aromatiques et les isocyanates dont la fonction isocyanate est portée par un carbone néopentylique ne sont pas préférés.

10 Les isocyanates préférés visés par l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci-après sont remplies.

- au moins une, avantageusement deux, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp³) ;

15 - au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés (sp³) est porteur d'au moins un, avantageusement deux hydrogène(s). En d'autres termes il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes) ; il est en outre même préférable que lesdits

20 carbones saturés (sp³) soit au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, plus préférentiellement deux ;

25 - tous les carbones intermédiaires à partir desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés (sp³), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes. Il est en outre même préférable que lesdits carbones saturés (sp³) soit au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les

30 deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, plus préférentiellement deux.

De manière générale, les isocyanates de départ (monomères) préférés sont ceux comportant au moins un enchaînement polyméthylène (comprenant de 2 à 6 chaînons méthylène).

35 On préfère les isocyanates, en particulier les diisocyanates aliphatiques, notamment les isocyanates d'alkyle en C₁-C₁₀ dans laquelle la chaîne alkyle est linéaire ou faiblement ramifiée. Par "faible ramification", on entend l'absence de carbone tertiaire et néopentylique.

L'HDI, l'IPDI, le NBDI, l'H₁₂-MDI et le MPDI sont particulièrement préférés.

De manière générale, les isocyanates aliphatiques présentant en règle générale une viscosité plus faible que les isocyanates cycloaliphatiques, on préférera éviter d'utiliser des allophanates isocyanates à fonctions cycloaliphatiques lorsque l'effet recherché est d'abaisser la viscosité de (poly)isocyanates isocyanurates obtenus à partir d'isocyanates à fonctions aliphatiques.

D'une manière générale, pour obtenir un abaissement du taux de viscosité relativement significatif, il faut que le mélange soit tel qu'il présente une viscosité plus faible que celle du mélange initial, exempt de monomères et de solvant, à savoir d'au moins environ 1/4, de préférence d'au moins environ 1/3, avantageusement d'au moins environ 2/5 par rapport à celle du mélange initial sans allophanates.

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité abaissée, à partir d'isocyanates comprenant les étapes suivantes a) et b) dans un ordre indifférent :

a) (cyclo)condensation, en présence d'un catalyseur, d'un ou plusieurs premier(s) isocyanate(s) monomère(s) identiques ou différents jusqu'à obtention du taux de transformation recherché ;

b) réaction d'un ou plusieurs second(s) isocyanate(s) monomère(s) identique(s) ou différent(s) entre eux et identiques ou différents du(des) premier(s) isocyanate(s) monomère(s), avec un alcool pour former un carbamate, la réaction étant éventuellement catalysée, et réaction simultanée ou subséquente du carbamate avec un ou plusieurs isocyanate(s) monomères identiques ou différents des précédents pour obtenir un allophanate ou un mélange d'allophanates ;

et les étapes c) et d) dans un ordre indifférent :

c) mélange du produit réactionnel de l'étape a) avec tout ou partie du produit réactionnel de l'étape b) ; et éventuellement

d) élimination des isocyanates monomères.

La réaction de (cyclo)condensation est avantageusement une réaction de (cyclo)trimérisation, laquelle est réalisée en présence d'un catalyseur de (cyclo)trimérisation connu en soi.

Lorsque l'on utilise un catalyseur pour la réaction de carbamatation, on utilisera avantageusement le même catalyseur pour la

réaction d'allophanatation. Toutefois, on pourra utiliser des catalyseurs différents.

Les réactions de carbamatation et d'allophanatation peuvent être réalisées en deux temps, par exemple en augmentant la température du milieu réactionnel jusqu'à ce qu'ait lieu la réaction de carbamatation et en augmentant ultérieurement la température jusqu'à se produise la réaction d'allophanatation.

Les deux réactions peuvent également avoir lieu simultanément par augmentation de la température de réaction d'emblée jusqu'à la température d'allophanatation.

On peut utiliser dans les étapes a) et b) du procédé, le(s) même(s) isocyanate(s) monomère(s) qui sera(seront) alors soumis parallèlement à une trimérisation catalytique et une réaction de carbamatation suivie d'une réaction d'allophanatation, les milieux réactionnels éventuellement purifiés étant ensuite mélangés jusqu'à obtention de la viscosité voulue.

On peut également, pour diminuer la viscosité d'un isocyanate polyfonctionnel tricondensat d'alkyle supérieur (comportant plus de 10 atomes de carbone), éventuellement ramifié, cycloalkyle ou aromatique donc de viscosité plus élevée que celle d'un polyisocyanate d'alkyle inférieur (comportant 10 atomes de carbone au plus), ajouter au produit de trimérisation le produit obtenu après carbamatation et allophanatation d'un ou plusieurs isocyanate(s) différent(s) du(des) premier(s) présentant une plus faible viscosité que celle qui serait obtenue par carbamatation puis allophanatation du(des) premier(s) isocyanate(s).

A cet effet, le(s) isocyanate(s) utilisés pour les réactions de carbamatation/allophanatation sera(seront) avantageusement un ou plusieurs isocyanate(s) d'alkyle linéaire, en particulier l'HDI.

L'étape a) est conduite dans les conditions habituelles de trimérisation catalytique d'isocyanates.

On peut citer, à titre d'exemple, pour les tricondensats à fonctions isocyanates la réaction classique de l'HDI par catalyse en présence d'un dérivé aminosilylé notamment un silane ou un disilazane, de préférence d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) tel que décrit dans EP 57 653 ou en présence d'un catalyseur d'ammonium quaternaire.

Les conditions réactionnelles comprennent notamment pour une réaction catalysée par l'HMDZ une quantité de catalyseur de l'ordre de 1,2 %

en poids par rapport au poids de l'HDI, une durée de réaction d'environ 2 h 30 et une température d'environ 120°C.

Dans ces conditions, le taux de transformation des fonctions isocyanates est de 32,7 %, ce qui correspond à l'obtention d'un mélange (poly)isocyanate isocyanurate dont le taux de fonctions trimères vraies d'HDI (comprenant un cycle isocyanurate unique), est de l'ordre de 50 % en poids.

On peut également citer les réactions catalysées par les acides carboxyliques en présence d'eau pour l'obtention de condensats à motif(s) biuret(s) (brevet FR 86 12 524).

L'étape b) comprend une réaction de carbamatation classique suivie d'une réaction d'allophanatation classique, les deux réactions pouvant être catalysées par un même catalyseur ou une combinaison de catalyseurs, et les deux réactions pouvant se dérouler de manière simultanée dans un réacteur unique.

Dans un premier temps, l'(les) isocyanate(s) utilisé(s) pour la réaction d'allophanatation identique(s) ou différent(s) du(des) isocyanate(s) utilisé(s) pour la réaction de (cyclo)condensation, avantageusement (cyclo)trimérisation est(sont) mis à réagir éventuellement en présence d'un catalyseur d'allophanatation avec un ou plusieurs composé(s) comportant au moins une fonction alcool. La réaction est conduite à une température qui est avantageusement d'environ 80°C à environ 100°C, lorsque les réactions de carbamatation et d'allophanatation sont effectuées en deux temps ou directement à une température de l'ordre de 100°C à 180°C lorsque les réactions de carbamatation et d'allophanatation sont effectuées simultanément

On utilise avantageusement un alcool à chaîne aliphatique incluant les alcools à chaîne cycloaliphatique ou, de préférence un alcool à chaîne alkyle linéaire ou faiblement ramifiée comprenant une seule fonction OH. On peut citer en particulier les alcools alkyliques à chaîne linéaire en C₁-C₁₀, les alcools en C₄-C₈ étant préférés.

Les alcools aliphatiques faiblement ramifiés sont notamment ceux en C₃-C₂₀ comprenant au moins un et de préférence au plus quatre atomes de carbone secondaire. On peut citer en particulier les alcools primaires à chaîne éthylhexyle, notamment 2-éthyl hexyle.

Les alcools appropriés peuvent également éventuellement comprendre une ou plusieurs doubles liaisons.

Le composé comprenant au moins une fonction alcool peut en outre comprendre une ou plusieurs fonctions autres, telles que cétone, nitrile,

ester, éther ou polyéther (notamment monoéther de polyoxyde d'éthylène comportant avantageusement au plus 20 maillons, de préférence au plus 10 maillons polyoxyde d'éthylène), siloxane (US-A-6 536 556) ou fluorée (JP 81-49329).

5

On peut également utiliser des diols, notamment les diols en C₂-C₄₀ à chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comme défini ci-dessus pour les monoalcools. Toutefois, ceux-ci donnent généralement des produits de viscosité sensiblement plus élevée que leurs homologues monohydroxylés et ne sont généralement utilisés en mélange avec les monoalcools que lorsque l'on recherche un effet réticulant plutôt qu'un effet allongeur de chaîne.

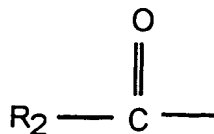
10

Le composé alcool peut être un oligomère polyester ou acrylique tels que par exemple les dérivés commerciaux K Flex 188 ou des oligomères dérivés de l'huile de ricin tel que les produits commerciaux CASPOL 1842, 5001, 5003, 5007, 5002, etc.

15

D'autres alcools particulièrement avantageux du point de vue de la faible viscosité sont les éther et/ou ester monoalcools notamment les composés de formule R-[O-CH(R₁)-CH₂]_n-OH, dans laquelle R₁ représente H, ou un groupe alkyle de préférence en C₁-C₈, notamment méthyle, ou polyéther, notamment -CH₂OR₁₀, R₁₀ représentant une chaîne hydrocarbonée telle que définie ci-dessus, notamment polyoxyalkylène, de préférence polyoxyéthylène, n est un nombre entier de préférence de 1 à 50, et R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, ou R est un groupe

25



30

avec R₂ étant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀.

Ainsi que mentionné précédemment, la chaîne aliphatique du composé comprenant au moins une fonction OH peut en outre être substituée ou interrompue par un groupe cycloalkyle ou hétérocyclique.

35

La fonction OH peut être liée directement à un atome de carbone de cycle hydrocarboné ou de l'hétérocycle.

Sont également appropriés les dérivés de type silanol.

La réaction est généralement poursuivie jusqu'à obtention d'un taux de NCO correspondant à la consommation d'au moins 80 % des fonctions alcools.

5 On peut également ajouter, lors de la réaction de carbamatation/allophanatation, un mélange de composés à fonction(s) alcool(s) différents.

10 Lorsque les réactions de carbamatation proprement dite et d'allopahanatation sont dissociées, on peut après carbamatation, dans un second temps, élever la température du milieu réactionnel jusqu'à environ 100 à 180°C, de préférence aux alentours de 140°C pour l'HDI, pour réaliser la réaction d'allopahanatation, celle-ci étant effectuée en présence éventuellement d'un catalyseur d'allopahanatation, notamment un catalyseur à base d'étain, de zinc, ou autres métaux connus de l'homme du métier. On peut citer en particulier le dibutyl dilaurate d'étain (DBTL), le di(2-éthyl hexanoate) d'étain et
15 le dichlorure d'étain, le DBTL étant préféré.

Les quantités de catalyseur sont avantageusement comprises entre 0,001 et 0,1 %, notamment 0,001 et 0,05%, de préférence d'environ 0,005 % en poids de métal, par rapport au poids d'isocyanate(s).

20 La durée de réaction est avantageusement de l'ordre de 1 à 24 heures, de préférence entre 3 et 7 heures.

La réaction d'allopahanatation est conduite de façon à obtenir majoritairement des allophanates primaires, tels que définis précédemment.

On peut utiliser un isocyanate différent de celui utilisé dans la réaction de carbamatation. On obtient alors un allophanate mixte.

25 - Pour obtenir majoritairement des allophanates primaires, le rapport fonctions isocyanates (NCO)/fonctions hydroxyles (OH) est avantageusement élevé. On mettra en œuvre de préférence un rapport supérieur à 4, encore mieux supérieur à 6, un rapport de l'ordre de 8 étant particulièrement intéressant.

30 Dans le cas des alcools difonctionnels ou polyfonctionnels, un rapport (NCO)/OH supérieur à 10 est plus avantageux.

Lorsque le rapport NCO/OH est bas, la viscosité du produit final est élevée en raison de la présence significativement plus élevée d'allopahanates lourds tels que les oligomères bis-allopahanates ou homologues supérieurs. Ainsi, la viscosité de l'allopahanate de HDI et de butyle est
35 multipliée par 4 lorsque le rapport NCO/OH passe de 8 à 4.

Les réactions de l'étape a) et de l'étape b) sont suivies en mesurant les titres de NCO.

L'étape c) est conduite en mélangeant les produits des étapes a) et b) en proportions variant en fonction de la viscosité finale souhaitée, conformément à la loi empirique donnée par la formule :

$$\text{Log } \eta_{\text{mélange}} = \text{Somme } x_i \text{ Log } \eta_i$$

avec η la viscosité du produit ou du mélange et x la fraction massique des produits du mélange.

Cette loi permet d'évaluer la teneur en allophanate(s) qu'il convient d'ajouter à une composition polyisocyanate à fluidifier en fonction de la viscosité que l'on souhaite obtenir.

Au cours de la présente invention on a pu démontrer de façon surprenante que les compositions à mélanger, quoique de structure et de masse moléculaire différentes, répondaient de manière qualitative ou semi-quantitative à cette loi.

En général, le(s) catalyseur(s) organométallique(s) est(sont) retrouvé(s) dans l'allophanate final. Les isocyanates monomères sont séparés des composés transformés par distillation ou par tout autre procédé de séparation (cristallisation, extraction par des gaz à l'état critique ou super critique...) qui peut être réalisée séparément à l'issue des réactions a) et b) sur l'isocyanate polyfonctionnel tricondensat ou le mélange d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats d'une part, et sur l'allophanate primaire ou le mélange d'allophanates dans les réacteurs correspondants ou après que le(s) isocyanate(s) polyfonctionnel(s) tricondensat(s) et allophanate(s) aient été mélangés, soit donc sur le mélange allophanate(s)/ isocyanate(s) polyfonctionnel(s) tricondensat(s).

A titre d'exemple, pour l'obtention de compositions comprenant un trimère d'HDI à motif isocyanurate (HDT), une viscosité de 700 mPa.s peut être obtenue en ajoutant à un produit de trimérisation de l'HDI obtenu par trimérisation avec un taux de transformation limité de l'HDI de l'ordre de 20 %, présentant une viscosité de l'ordre de 1200 mPa.s à 25°C, une quantité du produit d'allophanatation telle que la quantité d'allophanate primaire, de HDI et de butyle dans le produit final soit supérieure ou égale à environ 0,03 pour 100 g de mélange final, c'est-à-dire à environ 15% en poids d'allophanate vrai pour 100 g de mélange final.

Ainsi, lorsque l'on utilise de l'HDT ayant une viscosité de 2700 mPa.s à 25°C, on peut diminuer la viscosité à 1 200 mPa.s à 25°C en ajoutant

une quantité d'allophanates de l'ordre de 25 % en poids par rapport au poids du mélange final pour obtenir une concentration finale d'environ 15 % en poids d'allophanate primaire.

L'étape d) est réalisée avantageusement par distillation sous vide de l'HDI dans les conditions habituelles.

Les compositions obtenues selon l'invention contiennent le(s) isocyanates polyfonctionnels tricondensats vrai(s) ainsi que des condensats lourds, obtenus par (cyclo)condensation catalytique de(s) l'isocyanate(s) monomère(s) de départ (premier(s) isocyanate(s) et éventuellement autres monomères présents), du monoallophanate primaire et des composés allophanates lourds tels que di-, tri-allophanates, du(des) deuxième(s) isocyanate(s) et éventuellement troisième(s) isocyanate(s) (dans le cas d'hétéroallophanates) et de l'alcool ou du mélange d'alcools employés pour la réaction de carbamatation, du bis-allophanate, du tris-allophanate et homologues supérieurs. La réaction d'allophanatation est menée de manière à ce que la quantité résiduelle de carbamates (produit intermédiaire non totalement transformé) soit faible (généralement inférieure à 20 %, avantageusement inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %, en poids).

D'une manière générale, le rapport :

Fonctions carbamates issues de la ou des molécule(s) alcool utilisée(s) pour faire l'allophanate
Fonctions allophanates issues de la ou des molécule(s) alcool utilisée(s) pour faire l'allophanate

est inférieur à 0,5, de préférence à 0,2 et avantageusement inférieure à 0,1.

Le procédé selon la présente invention convient particulièrement bien aux tricondensats comportant des motifs biurets engendrant en général des viscosités élevées. Toutefois, lorsqu'on utilise des tricondensats à base isocyanurate, on préfère que la quantité de composants comportant des motifs biurets ne soit pas élevée (inférieure à 50%, de préférence inférieure à 25%, avantageusement inférieure à 10%).

Toutefois, même quand la teneur en motifs biurets est comprise entre 0,5 et 5% en masse des motifs isocyanurates, l'on obtient toujours d'excellents résultats.

En l'absence de motifs biurets et surtout lorsque l'on utilise comme isocyanurates de départ les mélanges qualifiés de "basse viscosité", c'est-à-dire ayant une viscosité au plus égale à 1500 mPa.s, généralement 1300 mPa.s, à 25° C, il est préférable pour obtenir un abaissement significatif en ajoutant une faible proportion d'allophanates (environ 30% en masse au

plus), de prendre des mélanges allophanates dont la viscosité est inférieure à 500 mPa.s, de préférence inférieure à 200 mPa.s.

La composition selon l'invention ne contient quasiment pas d'allophanates comportant des motifs tricondensats, notamment isocyanurate obtenu par cyclotrimérisation de l'isocyanate de départ. Avantageusement, elle comprend moins de 10 %, avantageusement moins de 8 %, encore plus avantageusement moins de 5 %, de préférence moins de 4 % et de manière plus préférée moins de 3 %, et de manière encore plus préférée moins de 2 % pouvant aller jusqu'à moins de 1 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

D'une manière générale, les compositions sont caractérisées par une quantité de composés allophanates généralement supérieure à 5% en poids et par un rapport G défini ci-après élevé :

15

Polyisocyanates tricondensat vrai, issus de la condensation de trois molécules d'isocyanates identiques ou différentes non modifiées carbamate, ni allophanate

G =

20

Somme des molécules polyisocyanates porteuses d'au moins une fonction tri condensat, issue de la condensation de trois molécules d'isocyanates identiques ou différentes.

25

(L'ensemble des molécules porteuses d'au moins une fonction tri condensat est formé par les composés polyisocyanates tricondensats vrais, les composés polyisocyanates tricondensats dont une fonction isocyanate au moins est engagée dans une fonction carbamate, ou une fonction allophanate ou une fonction hétérocyclique choisie parmi les fonctions urétidine dione, isocyanurate, etc ...)

Le rapport G est généralement supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,4, avantageusement supérieur à 0,5.

30

Une telle composition est nouvelle.

35

L'invention a donc également pour objet une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité abaissée, comprenant au moins un isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai et au moins un allophanate primaire, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 10 %, avantageusement moins de 8 %, encore plus avantageusement moins de 5 %, de préférence moins de 4 % et de manière plus préférée moins de 3 %, et de manière encore plus préférée moins de 2 %

pouvant aller jusqu'à moins de 1 % d'allophanates de tricondensats par rapport au poids total de la composition.

L'invention a également pour objet une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité significativement abaissée, comprenant au moins un isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai et au moins un allophanate primaire, ladite composition répondant à au moins une des conditions ci-après :

- un rapport G généralement supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,4, avantageusement supérieur à 0,5,

- un rapport pondéral allophanate primaire/allophanate primaire + trimère vrai compris entre 2,5 et 99 %, avantageusement compris entre 3 et 60% et de préférence entre 3,5 et 40 %,

- les tricondensats sont issus d'une réaction de tricondensation pour laquelle le taux de transformation du ou des monomères isocyanates identiques ou différents en polyisocyanates polyfonctionnels tricondensats contenus dans la composition est supérieur à 8%, de préférence 10%, avantageusement 15 %,

- il y a présence d'au moins 1% et d'au plus 99% de biuret, de préférence de 2% au moins et de 75% au plus, ces quantités étant données en poids.

Avantageusement, on préfère que les compositions d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité abaissée, comprenant au moins un isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai et au moins un allophanate, répondent aux deux premières conditions, voire aux trois premières conditions et mieux encore, aux quatre conditions ci-dessus.

Pour obtenir des compositions de basse viscosité comprenant des isocyanates polyfonctionnels tricondensats à partir d'isocyanates cycloaliphatiques, on peut procéder de la même manière que décrite ci-dessus et éventuellement ajouter une quantité faible de solvant (en général moins de 1/3, avantageusement moins de 1/4, de préférence moins de 1/10, en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions obtenues selon l'invention peuvent être sous forme de poudres et fournir une viscosité abaissée lors du passage à l'état fondu par rapport aux produits ne comportant pas d'allophanates primaires.

Les compositions sous leurs différentes formulations, solvantées aqueuses ou hydroorganiques ou sous forme poudres, peuvent également comporter des groupes protecteurs des fonctions isocyanates identiques ou différents. Les fonctions isocyanates peuvent être protégées partiellement ou

en totalité. Le rapport fonctions isocyanates libres sur fonctions isocyanates masquées est choisi par l'homme de l'art en fonction de l'application visée.

Les compositions obtenues selon l'invention peuvent être utilisées en formulations aqueuses avec éventuellement ajout d'additifs de formulations tels que des tensioactifs, ioniques ou non ioniques, ou greffage de manière réversible ou irréversible sur les fonctions isocyanates de composés polyoxyalkylènes divers tels que des dérivés de polyéthylène glycols ou des amines polyoxyéthylénées.

Ces compositions de polyisocyanates, à fonctions isocyanates éventuellement masquées en partiel ou en totalité peuvent également conduire à des émulsions ou suspensions telles que décrit dans FR 2 703 357 et EP 691 993.

Les polyols peuvent en outre servir d'agents de formulations de ces compositions polyisocyanates pour faire des solutions aqueuses, des émulsions ou des dispersions.

De même, ces compositions peuvent être utilisées pour préparer des compositions polyuréthannes poudres ou solvantées ou en solution aqueuse ou hydroorganique éventuellement masquées par des agents de masquage temporaires et/ou permanents. Le choix du polyol est alors dépendant de l'application visée.

Les compositions objets de la présente invention sont utilisées avec des additifs classiques des revêtements, à savoir agents de mouillage, pigments, agents d'étalements, agents de mar-résistance et tout autre composé connu de l'homme de l'art.

Parmi les nombreux avantages que présente l'invention, on peut citer outre la viscosité abaissée le fait que le procédé selon l'invention permet de régler la viscosité de manière rapide et aisée par ajustement de la quantité de l'un ou l'autre des composants (isocyanates polyfonctionnels tricondensats ou allophanate(s)) du mélange sans être tenu de recourir à une synthèse totale, à partir des monomères de départ et de l'alcool.

En outre, pour un même rendement en allophanates par rapport au procédé de l'état de la technique, le taux de transformation, du monomère pour une viscosité donnée est significativement supérieur.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

Le titre NCO est exprimé soit en % de NCO pour 100 g de mélange, soit en mole de NCO pour 100 g de mélange.

EXEMPLE 1 : Préparation d'HDT basse viscosité soit "LV".

Dans un réacteur tricol de 6 litres on introduit 4584 g d'hexaméthylène diisocyanate (HDI). On chauffe et agite le milieu réactionnel. On additionne, à 113° C, 27,5 g d'hexaméthyle disilazane (HMDZ). La température du milieu réactionnel est alors montée à 120° C. La température est maintenue pendant 2 heure 15 minutes. Le titre NCO mesuré à ce stade est de 1,069 mole de NCO pour 100 g de mélange, ce qui donne un taux de transformation de l'HDI de 19,3 %. La température du milieu réactionnel est descendue à 80° C et 16 ml de n-butanol est ajouté pour bloquer la réaction de trimérisation. Après une heure de réaction l'HDI monomère est éliminé par évaporation sous vide pour obtenir un produit HDT qui a une viscosité de 1260 mPa.s à 25° C, un taux de HDI résiduel inférieur à 0,15% et une coloration de 5 hazen.

EXEMPLE 2 : Préparation d'allophanate d'HDI et de butyle de très basse viscosité.

Dans un réacteur de 6 l, on introduit 4830 g de HDI. Sous agitation on coule en 50 minutes 532 g de n-butanol tout en laissant monter la température de réaction à 108° C. 1,3 g de dibutyl dilaurate d'étain est ajouté à 125° C et la température est montée à 140° C. Après 5 heures de réaction à 140° C environ, on arrête la réaction par refroidissement. Le titre NCO est de 0,786 mole de NCO pour 100 g de mélange. L'HDI monomère est éliminé par évaporation sous vide pour obtenir un allophanate de HDI et de n-butyle de viscosité égale à 140 cps et de titre 0,405 mole de NCO pour 100 g de produit, soit 17% en poids de NCO pour 100 g de mélange. Le rendement récupéré en produit fini est de 50% en poids environ. La quantité de HDI résiduel est de 0,05%. La quantité en allophanate primaire de HDI et de n-butyle est de 57,8% en poids. La coloration du produit est de 10-15 hazen.

EXEMPLE 3 : Allophanate de HDI et de butyle de moyenne viscosité.

On opère de la même manière que pour l'exemple 2 mais avec un rapport NCO/OH de 4.

Le produit présente une viscosité de 600 mPa.s à 25° C, un titre NCO de 0,303 soit 12,7%, et un titre en HDI monomère résiduel de 0,1%. Le rendement récupéré en produit fini est de 76,6% en poids. La quantité en allophanate primaire de HDI et de n-butyle est de 30,6 % en poids. La coloration du produit est de 10-15 hazen.

EXEMPLE 4 : Préparation du mélange basse viscosité.

Le mélange a été réalisé en appliquant la loi de viscosité précédemment donnée.

On a réalisé un mélange contenant 75 % en poids de la composition obtenue à l'exemple 1 avec 25 % en poids de la composition obtenue à l'exemple 2.

Les caractéristiques des produits sont obtenues à partir d'analyses quantifiées par infrarouge de produits séparés sur colonne séparative.

Les caractéristiques du mélange sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau : Caractéristiques d'un mélange HDT allophanate d'HDI et de butyle.

	Produit de l'exemple 1	Produit de l'exemple 2	Caractéristiques des mélanges	
% d'allophanate primaire de HDI et de n-butyle	0,7%	56,8 %	14,45	14,45
% (cyclo) tricondensat vrai	61 %	0 %	45,75	45
Rapport G (cyclo) tricondensat vrai/somme des (cyclo) tricondensats	0,69	0	0,69	0,68
Allophanate primaire/ Allophanate primaire + (cyclo) tricondensat vrai	1 %		0,24	0,238
Fonctions Biuret	6 %		4,5 %	4,5 %
	1260			

5

Le gain en viscosité exprimé par le rapport :

$(\text{viscosité du produit exemple 1} - \text{viscosité du mélange}) / \text{viscosité du produit exemple 1}$ est égal à 42,9 %.

10

EXEMPLE 5 : Viscosités de mélanges selon l'invention en fonction de la teneur en allophanates.

On a mélangé en proportions variables de l'HDT obtenu selon l'exemple 1 avec des allophanates obtenus selon l'exemple 2.

15

Les viscosités sont reportées dans la figure annexée.

EXEMPLE 6 : Viscosités de mélanges HDB/allophanate de HDI et de butyle.

On a préparé des mélanges hexaméthylène diisocyanate biuret (HDB)/allophanate de HDI et de butyle comme décrit ci-dessus en proportions variables et mesuré leur viscosité.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après :

Tableau : Caractéristiques d'un mélange HDB allophanate d'HDI et de butyle.

HDB (% en poids)	Allophanate HDI/butyle (% en poids)	Viscosité (mPa.s, 25° C)	
		(1)	(2)
100	0	10 500	17 100
90	10	6 200	10 250
75	25	3 300	4600
50	50	750	1450

(1) HDB de viscosité standard (TT monomères \cong 40 %)

(2) HDB de viscosité élevée

EXEMPLE 7 : Synthèse d'un trimère de norbornane diisocyanate trimère de basse viscosité (NBDT LV)

Le produit est synthétisé selon le même protocole que celui décrit pour l'exemple 1, en utilisant 0,75 g d'hexaméthyle disilazane pour 100 g de norbornane diisocyanate (NBDI) et un temps de réaction de 3 heures à 120° C. Le taux de transformation du NBDI avant arrêt de la réaction est de 20 %.

Le produit purifié à l'excès de monomère par distillation est un solide qui a une viscosité mesurée de 4070 mPa.s à 25° C et à 80% d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle et de 252 mPa.s à 25° C et à 70% d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle.

EXEMPLE 8 : Synthèse d'un trimère de norbornane diisocyanate trimère (NBDT)

Le produit est synthétisé selon le même protocole que celui décrit pour l'exemple 1, en utilisant 1,4 g d'hexaméthyle disilazane pour 100 g de norbornane diisocyanate (NBDI) et un temps de réaction de 3 heures à 120° C. Le taux de transformation du NBDI avant arrêt de la réaction est de 26,4%. Le produit purifié de l'excès de monomère par distillation est un solide qui a

une viscosité mesurée de 13400 mPa.s à 25° C et à 80% d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle.

5 **EXEMPLE 9** : Préparation de compositions NBDT/allopahanate de HDI et de n-butyle de basse viscosité.

Les compositions ont été préparées comme indiqué au tableau ci-après :

	Produit de l'exemple 8	Produit de l'exemple 9	Produit de l'exemple 2	Caractéristiques des mélanges	
% composition en poids				60/40 exemple 2/ exemple 8	60/40 exemple 2/ exemple 9
TT en HDI			50 %		
TT en NBDI	20 %	26,4 %			
HDI résiduel			0,05	0,03	0,03
NBDI résiduel	0,61			0,25	
Viscosité en mPa.s à 25° C et à 100 % d'extrait sec	solide*	solide**	140	4100	4500
Coloration en Hazen	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15
% d'allophanate primaire de HDI et de n-butyle			56,8 %	34	34
% (cyclo) tricondensat vrai	74 %	70 %	0 %	29,6	28
Rapport G (cyclo) tricondensat vrai/somme des (cyclo) tricondensats	0,74	0,7	0	0,74	0,7
Allophanate primaire/ Allophanate primaire + (cyclo) tricondensat vrai				53,5	55
Gain en viscosité				> 50 %	> 50 %

- * 4070 mPa.s à 25° C et à 80% d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle
- ** 13400 mPa.s à 25° C et à 80 % d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle.

Les gains en viscosité sont largement supérieurs à 50 % compte tenu du fait que les produits sont des solides et que la viscosité mesurée à 80

% d'extrait sec est équivalente voire supérieure à la viscosité des deux compositions.

5 **EXEMPLE 10** : Préparation de compositions NBDT/HDT et allophanate de HDI et de n-butyle de basse viscosité

Les compositions ont été préparées comme indiqué au tableau ci-après :

	Produit de l'exemple 8	Produit de l'exemple 1	Produit de l'exemple 2	Caractéristiques des mélanges
% composition en poids				45/15/40 Pdt 1/Pdt 2/Pdt 8
TT en HDI		19,3	50 %	
TT en NBDI	20 %			
HDI résiduel		0,15	0,05	0,07
NBDI résiduel	0,61			0,25
Viscosité en mPa.s à 25° C et à 100 % d'extrait sec	Solide*	1260	140	18500
Coloration en Hazen	10-15	5	10-15	10-15
% d'allophanate primaire de HDI et de n-butyle		0,7	56,8 %	8,7
% (cyclo) tricondensat vrai	74 %	61	0 %	57
Rapport G (cyclo) tricondensat vrai / somme des (cyclo) tricondensats	0,74	0,69	0	0,72
Allophanate primaire / allophanate primaire + (cyclo) tricondensat vrai				13
Biuret		6 %		2,5 %
Gain en viscosité				34 %

- 10
- * 4070 mPa.s à 25° C et à 80 % d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle
 - ** 13400 mPa.s à 25° C et à 80 % d'extrait sec dans l'acétate de n-butyle.

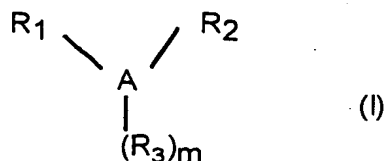
Le mélange des produits de l'exemple 8 et 1 dans un rapport 52/48 en poids présente une viscosité de l'ordre de 28000 mPa.s à 25° C à 100 % d'extrait sec.

5 Les gains en viscosité sont largement supérieurs à 50 % compte tenu du fait que les produits sont des solides et que la viscosité mesurée à 80 % d'extrait sec est équivalente voire supérieure à la viscosité des deux compositions.

REVENDICATIONS

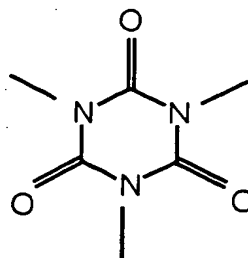
1. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence comprenant au moins un groupe isocyanurate et/ou biuret, consistant à ajouter à un isocyanate polyfonctionnel tricondensat, ou à un mélange de différents isocyanates polyfonctionnels tricondensats, obtenus par (cyclo)condensation, notamment (cyclo)trimérisation d'un ou plusieurs isocyanates monomères identiques ou différents et éventuellement d'un autre monomère, un allophanate d'un ou plusieurs isocyanates identiques ou différents, ou un mélange de différents allophanates, les isocyanates ou mélanges d'isocyanates monomères utilisés pour la préparation du(des) isocyanate(s) polyfonctionnel(s) étant identiques ou différents du(des) isocyanate(s) ou du mélange d'isocyanates utilisés pour la préparation du(des) allophanate(s).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les isocyanates polyfonctionnels tricondensats répondent à la formule générale suivante :

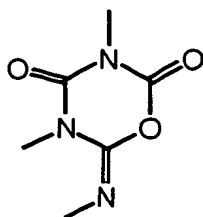


dans laquelle A représente

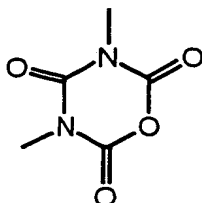
- un groupe isocyanurate de formule



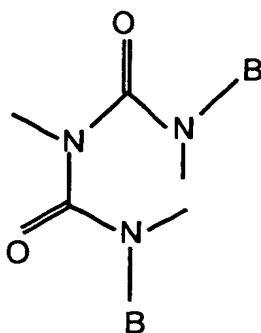
- un de ses dérivés tels que les imino oxadiazine diones de formule suivante



- 10 - un de ses dérivés tels que les oxadiazine triones de formule suivante

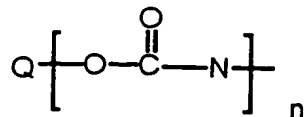


- un groupe biuret de formule



B étant H ou un groupe hydrocarboné, c'est-à-dire contenant du carbone et de l'hydrogène ainsi qu'éventuellement d'autres atomes (O, S, Si, ...) ayant de préférence 1 à 20 atomes de carbone ; ou

- un groupe de formule :



et dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 identiques ou différents représentent un groupe hydrocarboné, notamment aliphatique, cycloaliphatique, hétérocyclique ou aromatique, comprenant une fonction isocyanate vraie ou dérivée,

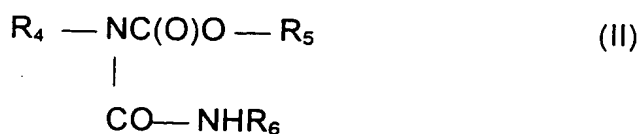
Q est un groupe hydrocarboné, de préférence alcoyle, tel que défini pour R_1 à R_3 ,

m est un nombre entier de 0 à 2,

n est un nombre entier de 3 à 4.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats comprend au moins un polyisocyanate isocyanurate vrai.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les allophanates répondent à la formule générale II :



dans laquelle :

- R_4 et R_6 identiques ou différents représentent un groupe hydrocarboné, notamment aliphatique, cycloaliphatique, hétérocyclique ou aromatique, comprenant une fonction isocyanate vraie ou dérivée.

- R_5 représentant un groupe alcoyle, à savoir le reste d'un composé alcool après enlèvement de la fonction OH.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajoute aux isocyanates polyfonctionnels tricondensats un mélange d'allophanate comprenant un allophanate primaire, de préférence contenant environ 1/4, avantageusement environ 1/3, de préférence environ 2/5 (en masse) d'allophanate(s) primaire(s).

6. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats de faible viscosité comprenant des groupes isocyanurates et/ou biuret, à partir d'isocyanates monomères et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes a) et b) dans un ordre indifférent :

a) (cyclo)condensation catalytique d'un ou plusieurs premier(s) isocyanate(s) monomère(s) identiques ou différents et éventuellement d'un ou plusieurs monomères identiques ou différents jusqu'à obtention du taux de transformation recherché ;

b) réaction d'un ou plusieurs second(s) isocyanate(s) monomère(s) identique(s) ou différent(s) entre eux et identiques ou différents

du(des) premier(s) isocyanate(s) monomère(s), avec un alcool pour former un carbamate, la réaction étant éventuellement catalysée, et réaction simultanée ou subséquente du carbamate avec un ou plusieurs troisièmes isocyanate(s) monomères identiques ou différents entre eux et identiques ou différents des précédents pour obtenir un allophanate ou un mélange d'allophanates ;

et les étapes c) et d) dans un ordre indifférent :

c) mélange du produit réactionnel de l'étape a) avec tout ou partie du produit réactionnel de l'étape b) ; et éventuellement

d) élimination des (isocyanates) monomères.

7. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le(s) isocyanate(s) utilisés pour la réaction de (cyclo)condensation est(sont) identique(s) à(aux) isocyanate(s) utilisés pour la réaction d'allophanatation.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) isocyanate(s) utilisés pour la réaction d'allophanatation et le(s) isocyanate(s) utilisés pour la réaction de cyclotrimérisation répondent à au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci-après :

- au moins une, avantageusement deux, des fonctions NCO sont reliées à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp^3) ;
- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés (sp^3) est porteur d'au moins un, avantageusement deux hydrogène(s).
- tous les carbones intermédiaires à partir desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, sont des carbones saturés (sp^3), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes.

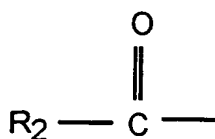
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcool est choisi parmi :

- les monoalcools aliphatiques à chaîne linéaire en C_1 - C_{10} ;
- les monoalcools aliphatiques à chaîne ramifiée en C_3 - C_{12} comprenant au plus quatre atomes de carbone secondaire ;

- les diols à chaîne linéaire en C_2 - C_{40} ou ramifiée en C_3 - C_{40} ;

de formule $R-[O-CH(R_1)-CH_2]_n-OH$, dans laquelle R_1 représente H, ou un groupe alkyle de préférence en C_1 - C_8 , notamment méthyle, ou polyéther, notamment $-CH_2OR_{10}$, R_{10} représentant une chaîne hydrocarbonée, notamment polyoxyalkylène, de préférence polyoxyéthylène, n est un nombre

entier de préférence de 1 à 50, et R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, ou R est un groupe



avec R₂ étant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀.
- les silanols.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que le rapport NCO/OH dans l'étape b) est supérieur à 4, de préférence supérieur à 6.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on mélange au moins environ 25 % en poids du produit de l'étape b) avec le produit de l'étape a).

12. Composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité abaissée, comprenant au moins un isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai et au moins un allophanate primaire, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 10 %, avantageusement moins de 8 %, encore plus avantageusement moins de 5 %, de préférence moins de 4 % et de manière plus préférée moins de 3 %, et de manière encore plus préférée moins de 2 % pouvant aller jusqu'à moins de 1 % d'allophanates de tricondensats par rapport au poids total de la composition.

13. Composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de viscosité abaissée, comprenant au moins un isocyanate polyfonctionnel tricondensat vrai et au moins un allophanate, ladite composition répondant à au moins une, avantageusement au moins deux, plus avantageusement trois et de préférence quatre, des conditions ci-après :

- un rapport G défini par :

Polyisocyanates tricondensat vrai, issus de la condensation de trois molécules d'isocyanates identiques ou différentes non modifiées carbamate, ni allophanate

G =

Somme des molécules polyisocyanates porteuses d'au moins une fonction tri condensat, issue de la condensation de trois molécules d'isocyanates identiques ou différentes.

généralement supérieur à 0,3, de préférence supérieur à 0,4, avantageusement supérieur à 0,5,

5 - un rapport pondéral allophanate /allophanate + trimère vrai compris entre 2,5 et 99 %, avantageusement compris entre 3 et 60% et de préférence entre 3,5 et 40 %,

- les tricondensats sont issus d'une réaction de tricondensation pour laquelle le taux de transformation du ou des monomères isocyanates identiques ou différents en polyisocyanates polyfonctionnels tricondensats contenus dans la composition est supérieur à 8%, de préférence 10%, avantageusement 15 %,

10 - il y a présence d'au moins 1% et d'au plus 99% de biuret, de préférence de 2% au moins et de 75% au plus, ces quantités étant données en poids.

14. Composition d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats selon la revendication 12 comportant de l'hexaméthylène diisocyanate biuret.

15 15. Utilisation d'une composition obtenue selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 pour la réalisation d'un revêtement.

1/1

VISCOSITE DE MELANGE DE POLYISOCYANATES
Mélange HDT+Allophanate HDI et butanol

